

ние концентрации инициатора формирует специфический вид температурного профиля реакционной среды в реакторе. Тепловыделение за счёт скорости реакции в области максимальных температур оказывается равным количеству отводимого через стенку реактора тепла.

Выводы

Значительно неравномерное распределение количеств инициатора, распавшегося по длине зоны

трубчатого реактора, является причиной повышенной рекомбинации первичных радикалов в области их высоких концентраций, что и приводит к снижению эффективности инициатора и его высоким удельным расходам по сравнению с режимами в автоклавном реакторе. В среднем для всего ряда перекисей, используемых в процессе полимеризации этилена, их удельный расход на трубчатых реакторах в 3...4 раза больше, чем на автоклавных реакторах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Harpler C.A. Handbook of plastics, elastomers, & composites. — McGraw-Hill Companies, 2004. — 1865 p.
2. Софиев А.Э., Кондратьев Ю.Н., Штамм С.Б., Поляков А.В. Полиолефины // Сб. научных трудов / под ред. В.Н.Павлюченко. — СПб.: ОНПО «Пластполимер», 1980. — С. 36–42.
3. PolyOlefins, Multiclient report. — Nexant, 2005. — 386 p.
4. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. — М.: Химия, 1972. — С. 105–111.

Поступила 02.09.2010 г.

УДК 678.743.2

РАЗРАБОТКА ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ДЛЯ ОСВОЕНИЯ МАРОЧНОГО АССОРТИМЕНТА ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТИТАН-МАГНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

Е.Ю. Шабалин, Е.П. Мещеряков, А.И. Агафонова, Е.О. Коваль, Э.А. Майер

ООО «Томскнефтехим»

E-mail: mea@tnhk.ru

Представлены результаты экспериментов по освоению марочного ассортимента продукции с использованием новой промышленной каталитической системы на основе титан-магниевого катализатора. Смоделировано влияние упрощения технологического процесса на свойства полимеров, выданы рекомендации по промышленному освоению.

Ключевые слова:

Полипропилен, сополимеры, технология с титан-магниевым катализатором.

Key words:

Polypropylen, copolymers, technology with titan-magnezium catalyst.

Важным требованием внедрения новой технологии или каталитической системы (КС) в условиях действующего крупнотоннажного производства является, как минимум, сохранение выпускаемого марочного ассортимента продукции, для бесперебойного обеспечения традиционных потребителей, а в дальнейшем его расширение и совершенствование качества. Это требует предварительной экспериментальной проверки.

Базовые марки полипропилена (ПП) общего назначения ПП21030, ПП21060, ПП21080 синтезируются на стадии полимеризации при обеспечении заданного соотношения компонентов каталитической системы и точного контроля содержания водорода (агент передачи цепи) в газовой фазе реакторов в соответствии с полученной зависимостью [1], для чего разработан специальный узел прецизионного дозирования [2]. Полученные полимеры по физико-механическим свойствам идентичны производимым с использованием микросферического катализатора TiCl_3 (МСК- TiCl_3), имеют незначительно повышенное значение величин

молекулярно-массового распределения (ММР) и пониженное — энтальпии плавления ($\Delta H_{\text{пл}}$).

Однако отличием титан-магневых катализаторов (ТМК) является возможность регулирования стереоизомерного строения ПП цепей, изменяя мольное соотношение внешней стереорегулирующей добавки — кремнийорганических эфиров разного состава (D_2) к содержанию TiCl_4 в катализаторе на стадии полимеризации. Это позволяет синтезировать специальные марки ПП, например, пониженной тактичности (с повышенным содержанием растворимых в ксилоле фракций) для переработки в пленки или повышенной тактичности для литья под давлением. Количественные зависимости данных характеристик являются свойствами конкретного катализатора (его химического состава) и определяются экспериментально. В табл. 1 приведены структурные и молекулярные характеристики ПП, синтезированного на промышленном катализаторе при различных соотношениях D_2/TiCl_4 в сравнении с производимыми на МСК- TiCl_3 .

Таблица 1. Влияние соотношения Si/Ti на структуру синтезированного ПП

Свойства порошка полипропилена	Каталитическая система		
	МСК-TiCl ₃	ТМК (Si/Ti=10)	ТМК (Si/Ti=5)
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,8	3,0	3,2
Изотактичность*, %	98,0	96,5	94,8
Среднемассовая молекулярная масса, M_w	422341	343267	–
Среднечисловая молекулярная масса, M_n	98169	69155	–
Коэффициент полидисперсности, M_w/M_n	4,3	5,0	–
Температура плавления, °С	166,7	163,7	166,0
Энтальпии плавления, Дж/г	109,9	94,6	90,1
Температура кристаллизации, °С	109,3	110,2	111,0
Энтальпии кристаллизации, Дж/г	104,8	94,8	90,3
Степень кристалличности, %	58	51,3	49,6

*Изотактичность ПП как процентное содержание мезо-пентад по данным ¹³С ЯМР-спектров.

Данная технология значительно проще реализованной нами при организации производства марки ПП для переработки в биаксиально ориентированную пленку в 90-х гг. [3].

Показанная ранее [1] высокая чувствительность катализаторов такого типа к водороду позволяет производить высокоиндексные марки ПП на стадии полимеризации для современных технологий производства нетканых материалов «Spunbond» и «Meltblown», а также прецизионного литья под давлением. Традиционно применяемая для этого технология термохимической деструкции позволяет производить материал с оптимальной величиной ММР, однако зачастую не обеспечивает однородность свойств материала вследствие трудности равномерного распределения органических пероксидов в расплаве полимера.

В табл. 2 приведены сравнительные характеристики ПП марки 21230, наработанного по обеим технологиям, а на рисунке – кривые плавления и кристаллизации (кривые 1, 2 – плавление полимеризационного и деструктированного полимера соответственно; кривые 3, 4 – кристаллизация деструктированного и полимеризационного полимера соответственно).

Полимеризационно наработанный полимер имеет более высокие прочностные и деформационно-теплофизические характеристики, однако более широкое ММР за счет наличия высокомолекулярного «хвоста» (большое значение M_w) и меньших средних значений M_n , что соответствует теоретическим представлениям о технологии.

Таблица 2. Структура и свойства полипропилена марки ПП21230 в зависимости от технологии производства

Показатели свойств	Технология	
	термохимическая деструкционная (ПП21230Д)	полимеризационная (ПП21230)
Предел текучести при растяжении, МПа	31,1	34,2
Прочность при разрыве, МПа	18,3	19,8
Относительное удлинение при разрыве, %	600	770
Модуль упругости при растяжении, МПа	1080	1250
Модуль упругости при изгибе, МПа	1430	1610
Ударная вязкость по Изоду, с/н при 23 °С, кДж/м ²	1,4	1,5
Ударная вязкость по Шарпи, с/н при 23 °С, кДж/м ²	2,2	2,2
Температура размягчения по Вика при нагрузке 50 Н, °С	89	101
Температура изгиба под нагрузкой при напряжении 0,45 МПа, °С	83	96
Технологическая усадка, %	0,8	0,8
Среднемассовая молекулярная масса, M_w	268345	232466
Среднечисловая молекулярная масса, M_n	86485	58147
Среднегидродинамическая молекулярная масса, M_z	596485	625323
Коэффициент полидисперсности, M_w/M_n	3,1	4
Температура плавления, °С	164,1	164,9
Энтальпии плавления, Дж/г	114,6	119,5
Температура кристаллизации, °С	111,5	121,1
Энтальпии кристаллизации, Дж/г	95,75	109,1

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по плавлению и кристаллизации полимеров оказываются менее прогнозируемыми: так, если кривые плавления при практически не отличающихся температурных максимумах характеризуются более узким диапазоном для полимеризационного образца (что свидетельствует о большей однородности кристаллической структуры), то сравнение процессов кристаллизации двух образцов имеет следующие особенности:

- пик кристаллизации полимеризационного образца примерно на 10 °С сдвинут в высокотемпературную область относительно деструктированного полимера;
- скорость неизотермической кристаллизации (процесс, аналогичный происходящему при переработке полимера) близка для обоих образцов, несмотря на различие в ММР;
- наличие высокотемпературного сателлитного «предпика» для деструктированного полимера свидетельствует о неоднородности молекулярно-массовых характеристик материала.

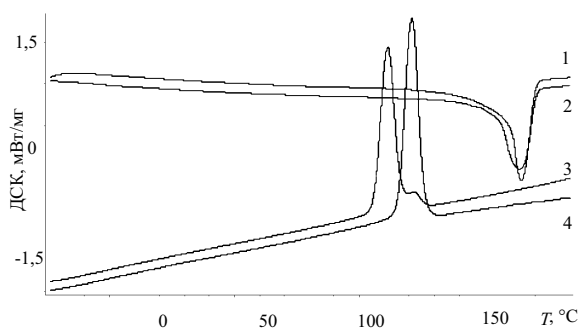


Рисунок. Кривые плавления и кристаллизации ПП 21230

Совокупность полученных данных позволяет провести работу с потребителями высокоиндексных марок на предмет выпуска и испытаний в переработке промышленных партий полимеризационно наработанного полимера.

В современных технологических процессах типа «Spheripol» или «Unipol», доминирующих на мировом рынке с середины 90-х гг. прошлого века и представленными основными современными производствами ПП в странах СНГ, практикуется использование обеих технологий в зависимости от производственных возможностей, экономических соображений, преимущественного рынка потребителей.

Таблица 3. Влияние степени очистки полимера на calorиметрические характеристики образца

Показатели свойств	Тип образца		
	ПП со стандартной отмывкой и центрифугированием	ПП после центрифугирования без отмывки	ПП без центрифугирования и отмывки
Зола, ppm	30	130	250
Изотактичность*, %	94,4	94,8	94,7
Фракция ПП, растворимая в ксилоле, мас. %	2,1	2,3	2,3
Показатель текучести расплава, г/10 мин	2,5	3,1	2,5
Температура плавления, °C			
1-е плавление	164,1	165,4	164,1
2-е плавление	162,4	163,6	162,4
Энтальпии плавления, Дж/г			
1-е плавление	88,6	85,9	80,7
2-е плавление	106,7	98,1	105,1
Температура кристаллизации, °C	114,4	111,2	113,2
Энтальпии кристаллизации, Дж/г	85,1	81,6	80,7
Степень кристалличности, %	51,1	46,9	50,3

*Изотактичность по данным ЯМР ¹³C.

Учитывая необходимость производства ПП в широком диапазоне ПТР, активацию катализатора водородом, планируемое освоение безотмывочной технологии (остаточная зольность полимера будет зависеть от качества отжима сокатализатора на центрифугах), исследовали три образца полимера, синтезированных в одинаковых условиях, но с раз-

личной последующей обработкой. Молекулярно-массовые показатели и стереосостав полимеров имеют близкие характеристики (табл. 3), зольность же образцов отличается в несколько раз.

При этом calorиметрические характеристики полимеров, важные для переработчиков в плане производительности оборудования, идентичны, что позволяет прогнозировать стабильность потребительских свойств полимеров при меньших, имеющих место в условиях промышленного производства, колебаниях показателя «зольность».

Другим необходимым продуктом в марочном ассортименте с постоянным спросом является статистический сополимер пропилена с этиленом марки ПП23007 трубного назначения.

Синтез сополимера на ТМК без корректировки параметров технологического режима (по сравнению с параметрами на МСК-TiCl₃) приводит к снижению прочностных характеристик, как показано в табл. 4.

Таблица 4. Показатели качества статсополимера ПП23007 на различных каталитических системах

Показатель	На МСК	На ТМК	
		Без корректировки технологии	После корректировки технологии
Предел текучести при растяжении, МПа	24	21,9	24,9
Прочность при разрыве, МПа	25,7	26,5	26,7
Ударная вязкость по Изоду, с/н при 23 °C, кДж/м ²	10	28,0	9,8
Ударная вязкость Шарпи с/н при 23 °C, кДж/м ²	12	18	9
Ударная вязкость Шарпи б/н при -40 °C, кДж/м ²	20	28	60
Относительное удлинение при разрыве, %	500	580	510
Модуль упругости при изгибе, МПа	820	700	920
Технологическая усадка, %	1,2	1,0	0,95

Анализ полимеров методами ЯМР ¹³C-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии и дифференциальной сканирующей calorиметрии показал ряд существенных отличий в структуре (табл. 5).

Так образец, синтезированный на ТМК, имеет более широкое ММР за счет повышенных значений M_w и особенно M_z , т. е. наличия высокомолекулярных цепей. При этом в отличие от ПП, неизотермическая кристаллизация начинается при более высокой температуре. С точки зрения переработки методом экструзии данное отличие будет способствовать повышению производительности трубных линий.

Наиболее важным представляется отличие в стереорегулярности полимерных цепей – содержание мезо-триад снижается с 92 до 82...83 %, появляются рацемические триады в количестве 6...7 %, отсутствующие при синтезе на МСК-TiCl₃.

Таблица 5. Молекулярно-физические характеристики статсо-полимера ПП23007 на различных каталитических системах

Показатель	На МСК	На ТМК	
		Без корректировки технологии	После корректировки технологии
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	143,6	142,1	147,2
$\Delta H_{пл}, \text{Дж/г}$	59,0	56,0	62,0
$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	92,8	98,4	102,0
$\Delta H_{кр}, \text{Дж/г}$	58,3	55,3	61,4
$M_n \cdot 10^{-3}$	130	120	140
$M_w \cdot 10^{-3}$	540	680	820
$M_z \cdot 10^{-3}$	1200	1900	3000
Mw/Mn	4,2	5,7	5,9
Mz/Mw	2,2	2,8	3,7
Микрота- тичность, %	mm	0	92
	mr	0	8
	rr	0	0

Корректировка технологии синтеза с учетом данных факторов заключалась в снижении содер-

жания этиленовых звеньев и позволила обеспечить необходимые значения предела текучести при растяжении и модуля упругости при изгибе (табл. 4).

Разработанные рекомендации выданы на Производство полипропилена для отработки технологии.

Выводы

1. Экспериментально апробирована новая промышленная каталитическая система на основе титан-магниевого катализатора для производства полипропилена и его специальных марок.
2. Показано влияние типа каталитической системы на физико-механические, молекулярно-физические свойства полипропилена и его сополимеров и возможность корректировки данных свойств на стадии полимеризации.
3. Установлена возможность регулирования в широких пределах стереорегулярного строения полипропиленовых цепей и показателя текучести расплава полипропилена.
4. Проведены модельные эксперименты по оптимизации технологического процесса, выданы рекомендации по его промышленному освоению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудченко В.К., Шабалин Е.Ю., Аркатов О.Л., Майер Э.А. Экспериментальная оценка возможностей суспензионной технологии производства полипропилена с использованием катализаторов Циглера-Натта различных поколений // Химическая промышленность. – 2009. – № 7. – С. 329–341.
2. Установка подготовки, хранения и дозирования компонентов каталитической системы: пат. 94572 Рос. Федерация. № 2010101569/22; заявл. 19.01.2010; опубл. 27.05.2010, Бюл. № 15. – 2 с.
3. Сондор Н.Е., Быстрова Л.Ю., Дудченко В.К., Юртаев О.Н., Полле Э.Г., Майер Э.А. Разработка полимерных материалов для производства биаксиальноориентированных пленок // Проблемы и перспективы развития ПО «ТНХК» 1991: Тез. докл. V отраслевого совещ. – г. Томск, 12–15 мая 1991. – Томск, 1991. – С. 155–156.

Поступила 02.09.2010 г.